

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 39/20, C03B 18/12, B32B 17/10, C09J 133/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62685 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03457 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 1999 (20.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 24 965.9 4. Juni 1998 (04.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET- ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PÖHLMANN, Thomas [DE/DE]; Pfarrer-Seubert-Strasse 1 C, D-63843 Niedern- berg (DE). SCHWAMB, Michael [DE/DE]; Mendelssohn- strasse 40, D-60325 Frankfurt am Main (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AK- TIENGESELLSCHAFT; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CZ, HU, JP, LT, MX, NO, NZ, PL, RU, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE FOR SEALING THE EDGE OF LAMINATED GLASS (54) Bezeichnung: SCHMELZKLEBSTOFF ZUR RANDABDICHTUNG VON VERBUNDGLAS (57) Abstract The invention relates to a hot-melt adhesive for sealing the edge of laminated glass that has been produced according to cast-resin technology. The inventive adhesive comprises acrylate or metacrylate homopolymers or copolymers or mixtures thereof. The invention also relates to a method for the production and to the uses of said hot-melt adhesive. (57) Zusammenfassung Beschrieben werden ein Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas, der aus Homo- oder Copolymeren von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen davon besteht, ein Verfahren zur Herstellung, sowie Verwendungen dieses Schmelzklebstoffes.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von Verbundglas.Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas, ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie Verwendungen dieses Schmelzklebstoffes.

Verbundglas besteht aus mindestens zwei Glastafeln und einer Zwischenschicht, die die Glastafeln miteinander verbindet. Die Glastafeln können ausgewählt werden aus anorganischen Gläsern, wie Floatglas, Weißglas, Einscheibensicherheitsglas, teilvorgespanntes Glas, gefärbtes Glas, beschichtetes Glas, verspiegeltes Glas und Dünnschichtsolarmodule, und aus organischen Gläsern, wie z.B. Glas aus Polymethacrylat oder Polycarbonat, wobei auch

aus unterschiedlichen Gläsern bestehende Glastafeln miteinander kombiniert werden können.

Verbundglas findet Anwendung z.B. als Verbundglas mit Sicherheits- und/oder Schallschutzeigenschaften, als Brandschutzglas, als Verbundglas mit temperaturabhängiger Änderung der Lichtdurchlässigkeit, beim Verguß von Gegenständen im Scheibenzwischenraum des Glasverbundes (beispielsweise werden Solarzellen oder Lamellensysteme, die zum Schutz vor Sonneneinstrahlung oder Durchblick dienen, in den Scheibenzwischenraum eingegossen) oder zum Schutz von Oberflächen durch Verklebung der Oberfläche mit einer Glasscheibe (beispielsweise werden so plane Oberflächen (z.B. Marmor) geschützt).

Ein verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Verbundglas ist die Füllung eines vorbereiteten, im Randbereich abgedichteten Glastafelverbundes mit einem flüssigen Gießharz, das unter geeigneten Bedingungen (z.B. unter UV-Licht, thermisch oder mittels Redoxinitiatoren) ausgehärtet wird. Es können auch nicht auszuhärtende Gießharze, die z.B. aufgrund ihrer thixotropen Eigenschaften über genügend Standfestigkeit verfügen, zur Herstellung von Verbundglas verwendet werden.

Das ausgehärtete Gießharz kann transparent, gefärbt, eingetrübt oder temperaturabhängig eintrübend sein und beispielsweise als Hauptbestandteil Silicon, Polyurethan, Polyester, Polyether oder Polyacrylat enthalten.

Die üblicherweise verwendeten Randabdichtungen zur Herstellung von Verbundglas mittels Gießtechnik sind als Butylschnüre und Klebebänder mit Dicken zwischen 1 und 3 mm gestaltet. Butylschnüre, die einen harten Kern aus einem thermoplastischen Polymeren (z.B. Polypropylen) enthalten können, bestehen beispielsweise aus weichen Abmischungen auf der Basis von Isobutylen-Polymeren und Ruß. Als

Klebebänder können entweder doppelseitig mit Haftklebstoff beschichtete Schaumbänder auf der Basis von Polyacrylat (Firma 3M), Polyethylen (Firmen Norton und Vito) oder Polyurethan (Firma Norton), oder selbstklebende transparente massive Bänder, bestehend aus Polyacrylat (Firma 3M) verwendet werden. Butylschnüre und Klebebänder werden üblicherweise von Hand im Randbereich einer Glastafel aufgelegt, die zweite Tafel wird dann darübergelegt, und der Verbund wird schließlich in einer Flächenpresse auf Kontakt verpreßt. Durch ein frei gelassenes Stück in der Randabdichtung (Einfüllöffnung) wird das flüssige Gießharz eingefüllt, das dann nach dem Verschließen der Einfüllöffnung mit einem weiteren Material (z.B. Schmelzklebstoff auf Basis Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA)) ausgehärtet werden kann.

Von Nachteil ist hierbei die manuelle Applikation der Randabdichtung, und außerdem können Kompatibilitätsprobleme zwischen dem Gießharz und dem Verschlusmaterial für die Einfüllöffnung auftreten. Die Randabdichtung mittels einer Butylschnur ist während des Füll- und Aushärtvorgangs sehr auslaufempfindlich, da die Gießharze die Grenzschicht zwischen Glas und Butyl leicht unterwandern können. Auch wird die schwarze Farbe des Butyls als störend empfunden. Desweiteren haben Butylschnüre wegen des harten Kerns und Klebebänder aufgrund der hohen Elastizität den Nachteil, daß sie die durch den Polymerisationsschwund während der Aushärtung im Randbereich der Gießharzschicht entstehenden Spannungen nicht abbauen, da nur durch plastische Verformung der Randabdichtung Spannungen dauerhaft abgebaut werden können.

Eine verbesserte Randabdichtung ist mit dem sogenannten "TPS-System" möglich, bei dem ein Strang aus einem thermoplastisch verarbeitbaren Material auf der Basis von Isobutylen-Polymeren und Ruß mittels einer geeigneten Maschine automatisch mit variabler Strangdicke auf eine

erste Glastafel extrudiert, die zweite Glastafel darüber gelegt und dann mittels Flächenpresse auf einen vorgegebenen Abstand verpreßt wird. Durch eine Einfüllöffnung wird, wie oben beschrieben, ein Gießharz eingefüllt, die Einfüllöffnung mit einem Schmelzklebstoff verschlossen und das Gießharz ausgehärtet. Von Nachteil ist hierbei, daß das verwendete Material für die Randabdichtung zu fest ist, um Spannungen im Randbereich der Gießharzschicht vollständig abzubauen. Auch fällt die schwarze Farbe des Randes unangenehm auf, da Gießharz im Regelfall transparent oder translucen ist. Außerdem können auch bei diesen Verbundgläsern Kompatibilitätsprobleme mit dem Schmelzklebstoff auftreten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und einen neuen Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas zu entwickeln, sowie ein Verfahren zur Herstellung des neuen Schmelzklebstoffes zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch einen in Anspruch 1 oder Anspruch 2 angegebenen Schmelzklebstoff gelöst, der aus Homo- oder Copolymeren von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen davon besteht, bzw. der Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen davon enthält. Der Anspruch 3 gibt eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes an; die Ansprüche 4 und 5 geben ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes an und die Ansprüche 6 bis 8 beziehen sich auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 besteht aus Homo- oder Copolymeren von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen davon. Die Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten, die auch als

Poly(meth)acrylate bezeichnet werden, sind im Regelfall Polymere der Ester von Acryl- bzw. Methacrylsäure und können als Alkoholkomponente eine mit funktionellen Gruppen substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl und Hexyl und deren Isomeren und höheren Homologen, 2-Ethylhexyl, Phenoxyethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Caprolactonhydroxy-ethyl oder Dimethylaminoethyl, enthalten. Die Homo- und Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten können auch die Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, die Amide der genannten Säuren und Acrylnitril, sowie in kleinen Mengen (< 5 %) weitere Monomere, wie Olefine (z.B. Ethylen oder Propylen) oder funktionelle Vinylverbindungen (z.B. Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol oder Vinylchlorid), enthalten. Es können auch teilvernetzte Poly(meth)acrylate, bei denen die Vernetzung über ein multifunktionelles Monomer mit z.B. Diethylenglycol oder Trimethylolpropan als Alkoholkomponente erfolgt, und Mischungen der Homo- und Copolymeren von Acrylaten oder Methacrylaten verwendet werden.

Der Schmelzklebstoff nach Anspruch 2 kann zusätzlich weitere Inhaltsstoffe, wie thermoplastische Polymere, natürliche und synthetische Kautschuke, klebrigmachende Zusätze, Weichmacher, Haftvermittler, Stabilisatoren und verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe enthalten.

Beispiele für thermoplastische Polymere sind Polyolefine als Homo- und Copolymere, aufgebaut aus den Monomeren Ethylen, Propylen, n-Buten und deren höheren Homologen und Isomeren und aus funktionellen Vinylverbindungen, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol und α -Methylstyrol. Weitere Beispiele sind Polyamide, Polyimide, Polyacetale, Polycarbonate, Polyester und Polyurethane und Mischungen aller erwähnten Polymere. Der erfindungsgemäße

Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne thermoplastische Polymere hergestellt werden.

Natürliche und synthetische Kautschuke können ausgewählt werden aus der Gruppe der Homopolymeren von Dienen, der Gruppe der Co- und Terpolymeren von Dienen mit Olefinen und der Gruppe der Copolymeren von Olefinen. Beispiele sind Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Blockcopolymere mit Blöcken aus Styrol und Butadien oder Isopren, Butylkautschuk, hochmolekulares Polyisobutylen, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM), Ethylen-Propylen-Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), beispielsweise mit Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen als Dien-Komponente. Die Kautschuke können auch in hydrierter Form und auch in Mischungen eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne Kautschuke hergestellt werden.

Klebrigmachende Zusätze können ausgewählt werden aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen, auch nachträglich modifizierten Harze, die unter anderem Kohlenwasserstoffharze, Kolophonium und dessen Derivate, Polyterpene und deren Derivate, Cumaron-Indenharze und Phenolharze umfassen, und aus der Gruppe der Polybutene, der Polyisobutene und der abgebauten flüssigen Kautschuke (z.B. Butylkautschuk oder EPDM), die auch hydriert sein können. Es können auch Mischungen der aufgeführten klebrigmachenden Zusätze eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne klebrigmachende Zusätze hergestellt werden.

Beispiele für Weichmacher sind Ester der Phthalsäure (z.B. Di-2-ethylhexyl-phthalat, Diisodecyl-phthalat, Diisobutyl-phthalat oder Dicyclohexyl-phthalat), der Phosphorsäure (z.B. 2-Ethylhexyl-diphenyl-phosphat, Tri-(2-ethylhexyl)-phosphat oder Tricresyl-phosphat), der Trimellitsäure (z.B. Tri-(2-ethylhexyl)-

trimellitat oder Triisononyl-trimellitat), der Citronensäure (z.B. Acetyltributyl-citrat oder Acetyltriethyl-citrat) oder von Dicarbonsäuren (z.B. Di-2-ethylhexyl-adipat oder Dibutylsebacat). Es können auch Mischungen der Weichmacher eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne Weichmacher hergestellt werden.

Haftvermittelnde Substanzen können ausgewählt werden aus der Gruppe der Silane, die beispielsweise 3-Glycidylxypropyl-trialkoxysilan, 3-Aminopropyl-trialkoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trialkoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trialkoxysilan, Vinyl-trialkoxysilan, iso-Butyl-trialkoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trialkoxysilan umfassen können, aus der Gruppe der Kieselsäureester, z.B. Tetraalkylorthosilikate, und aus der Gruppe der Metallate, z.B. Tetraalkyltitanate oder Tetraalkylzirkonate, sowie Mischungen der aufgeführten haftvermittelnden Substanzen. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne haftvermittelnde Substanzen hergestellt werden.

Stabilisatoren können Antioxidantien vom Typ der sterisch gehinderten Phenole (z.B. Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan) oder vom Typ der schwefelbasierenden Antioxidantien, wie Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Thioharnstoff, Mercaptale, Thioaldehyde, Thioketone sein. Als Stabilisatoren können auch UV-Schutzmittel vom Typ der Benzotriazole, Benzophenone oder vom HALS-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer) sowie Ozonschutzmittel verwendet werden. Sie können entweder alleine oder in Mischungen eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne Stabilisatoren hergestellt werden.

Beispiele für verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe sind pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Kieselgel, gefällte oder gemahlene Kreide (auch oberflächenbehandelt),

Calciumoxid, Ton, Kaolin, Talkum, Quarz, Zeolithe, Titandioxid, Glasfasern oder Aluminium- und Zinkpulver und Mischungen davon. Wenn eine dunkle Farbe des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes nicht als störend empfunden wird, können auch Ruß, Kohlenstofffasern oder Graphit eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann jedoch auch ohne Füllstoffe hergestellt werden.

Besteht der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff aus mehreren Inhaltsstoffen, so wird er durch Mischen der Homo- und/oder Copolymere von Acrylaten und/oder Methacrylaten mit den weiteren Inhaltsstoffen in einem geeigneten Mischaggregat hergestellt. Das Mischaggregat kann, wenn hohe Scherkräfte erforderlich sind, beispielsweise ein Knetter, ein Doppelschnecken- oder ein Einschneckenextruder sein. Falls keine großen Scherkräfte benötigt werden, kann die Mischung mit einem Planetendissolver, einem Flügelmischer mit Dissolverzscheibe, einem Turbolenzmischer oder ähnlichen Aggregaten erfolgen. Ob hohe oder niedrige Scherkräfte benötigt werden, hängt von der Konsistenz der Ausgangsstoffe und des jeweiligen Produktes ab; so benötigt man zum Einarbeiten von Kautschuken oder verstärkenden Füllstoffen hohe Scherkräfte.

Die Mischtemperatur liegt im Bereich von 40°C bis 200°C, bevorzugt im Bereich zwischen 70°C und 180°C. Optional kann die Mischung auch unter Schutzgas oder Vakuum durchgeführt werden.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann zur Produktion von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas eingesetzt werden, wobei das Verfahren zur Herstellung des Verbundglases folgende Schritte umfaßt:

- Auftrag des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes auf den Randbereich einer Glastafel mittels einer geeigneten Apparatur (z.B. Extruder oder Faßpumpe);
- deckungsgleiches Auflegen einer zweiten Glastafel auf den Schmelzklebstoff;
- Verpressung des Verbundglases auf die vorgegebene Dicke;
- Füllung des Scheibenzwischenraumes mit einem Gießharz;
- im Regelfall Verschließen der Einfüllöffnung mit einem geeigneten Material, z.B. dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff;
- im Regelfall Aushärtung des Gießharzes unter geeigneten Bedingungen (z.B. unter UV-Bestrahlung, thermisch oder mittels Redoxinitiatoren);
- optional Wiederholung der Verfahrensschritte bei Verbundglas mit mehr als zwei Glastafeln.

Die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes erfolgt in üblichen Schmelzklebstoffauftragsanlagen oder mittels eines Extruders, wobei die Verarbeitungstemperatur typischerweise im Bereich zwischen 40°C und 200°C, bevorzugt zwischen 70°C und 180°C liegt.

Die Füllung des Scheibenzwischenraumes mit einem Gießharz kann vorteilhafterweise durch eine Einfüllöffnung erfolgen, die dann nachträglich mit einem geeigneten Material (vorteilhafterweise mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff, aber auch z.B. mit einem anderen üblicherweise verwendeten Schmelzklebstoff) verschlossen werden muß. Andere Methoden der Befüllung arbeiten mittels einer oder mehrerer Kanülen (beispielsweise einem Kanülenkamm), die durch die Randabdichtung hindurch geführt werden, wobei dann zweckmäßigerweise zur besseren Entlüftung mindestens eine weitere Kanüle durch die Randabdichtung gesteckt wird. Bei Verwendung von dünnen Kanülen zur Befüllung können sich die Öffnungen durch die

Randabdichtung selbständig verschließen oder durch manuelle Deformation der Randabdichtung verschlossen werden.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff hat in Verbundglas die folgenden Funktionen:

- als Abdichtung des Scheibenzwischenraumes des Verbundglases bei auszuhärtenden Gießharzsystemen während der Befüllung mit Gießharz und der nachfolgenden Aushärtung bzw. bei nichtaushärtenden Gießharzsystemen während und nach der Befüllung mit Gießharz;
- als Abstandhalter für den Scheibenzwischenraum des Verbundglases mit hohen plastischen Anteilen, um während der Aushärtung entstehende Spannungen im Randbereich der Gießharzschicht zu vermindern.

Enthält der Schmelzklebstoff auch Füllstoffe, die gleichzeitig als Trocknungsmittel dienen (wie z.B. Zeolithe, Kieselgel oder Calciumoxid), wirkt der Schmelzklebstoff ebenfalls als Sperre für Wasserdampf, der von außen durch die Randabdichtung in die Gießharzschicht gelangen kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff können auch Verbundgläser mit mehr als zwei Glastafeln hergestellt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff hergestellte Verbundgläser können für Sicherheitsglas, Schallschutzglas und Brandschutzglas verwendet werden.

Wird mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff ein Verbundglas hergestellt, dessen eine Glasscheibe ein Dünnschichtsolarmodul ist, erhält man ein Verbundphotovoltaikmodul.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes läßt sich vor dem Verguß von Gegenständen im Scheibenzwischenraum des Glastafelverbundes die Randabdichtung der Scheiben vornehmen. Auch kann der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff bei dieser Anwendung dazu benutzt werden, die einzugießenden Gegenstände vor der Befüllung mit Gießharz im Scheibenzwischenraum zu fixieren. Einzugießende Gegenstände können z.B. Lamellensysteme oder Solarzellen sein.

Eine weitere Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes ist die Randabdichtung bei der Herstellung eines Verbundes, bei dem eine Glastafel mit dem Klebstoff in einem gewissen Abstand auf eine zu schützende Oberfläche geklebt wird und anschließend der Raum zwischen der zu schützenden Oberfläche und der Glasscheibe mit einem Gießharz ausgefüllt wird.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann weiterhin vorteilhaft als Verschlusmaterial für Gießharzeinfüllöffnungen nach erfolgter Befüllung des Scheibenzwischenraumes mit Gießharz verwendet werden.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff als Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas hat gegenüber den bekannten Randabdichtungen den Vorteil, daß er aufgrund seines hohen plastischen Anteils zur Verminderung von Spannungen im Randbereich der Gießharzschicht, die durch einen Polymerisationsschwund während des Aushärtvorgangs entstehen können, beiträgt und so das Risiko von Schäden durch Ablösung der Gießharzschicht vom Glas oder durch Risse in der Gießharzschicht vermindert. Ein weiterer großer Vorteil liegt in der erhöhten Auslaufsicherheit der Randabdichtung gegenüber Gießharz während des Füll- und Aushärtvorgangs im Vergleich zu den bekannten Randabdichtungen. Außerdem

ermöglicht der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff eine Automatisierung des Auftrages der Randabdichtung.

In den folgenden Beispielen werden verschiedene Ausführungsformen des beanspruchten Schmelzklebstoffes näher beschrieben. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders bezeichnet, Gewichtsprocente.

Beispiel 1 und 2: Synthese von Poly(meth)acrylaten mittels UV-Polymerisation

In den Beispielen 1 und 2 wird die Synthese von Vorstufen des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes beschrieben.

Beispiel 1:

Zu 200 g einer Mischung aus 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Acrylsäure (Gewichtsverhältnis 65:33:2) wurden 0,8 g (0,4 % bezogen auf Monomere) Benzyl dimethylketal gegeben. Die Mischung wurde in einen aus einer Teflonplatte und einer antihaftbeschichteten Polyesterfolie (Hostaphan von der Firma Hoechst) bestehenden Verbund, der durch ein beidseitig mit Haftklebstoff beschichtetes Klebeband von 2 mm Dicke abgedichtet wurde, gegeben und unter UV-Bestrahlung (Röhrentyp: Philips TL 36 W/08) in 20 Minuten polymerisiert.

Beispiel 2:

200 g einer Mischung aus Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Acrylsäure (Gewichtsverhältnis 30:25:20:11:4) wurden analog Beispiel 1 mit 2 g (1 % bezogen auf Monomere)

Benzyl dimethylketal unter Einwirkung von UV-Licht in 30 Minuten polymerisiert.

Beispiele 3 bis 5: Mischung des Schmelzklebstoffes

Beispiel 3:

In einem auf 130 °C geheizten Knetter wurden 80 g (66,7 %) des Copolymeren aus Beispiel 1 mit 40 g (33,3 %) eines Acrylatharzes (Jägotex AP 273 von der Firma Jäger) 60 min geknetet. Dann wurde 30 min bei 130 °C Vakuum angelegt und anschließend die Masse in eine Kartusche gefüllt. Dieser Schmelzklebstoff enthält keine weiteren Inhaltsstoffe.

Beispiel 4:

In einem auf 130 °C geheizten Knetter wurden 60 g (69,0 %) des Copolymeren aus Beispiel 1 mit 6 g (6,9 %) hochdisperser Kieselsäure, 20 g (23,0 %) eines Acrylatharzes (Jägotex AP 273 von der Firma Jäger) und 1 g (1,1 %) Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan) (Ralox 630 von der Firma Raschig, Stabilisator) 60 min geknetet. Dann wurde 30 min bei 130 °C Vakuum angelegt und anschließend die Masse in eine Kartusche gefüllt.

Beispiel 5:

In einem auf 130 °C geheizten Knetter wurden 120 g (85,7 %) des Copolymeren aus Beispiel 2 mit 12 g (8,6 %) Acetyltributylcitrat (Weichmacher), 1 g (0,7 %) Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan) (Ralox 630 von der Firma Raschig, Stabilisator) und 7 g (5,0 %) hochdisperser

Kieselsäure 60 min geknetet. Dann wurde 30 min bei 130 °C Vakuum angelegt und anschließend die Masse in eine Kartusche gefüllt.

Beispiel 6: Verwendung des Schmelzklebstoffes

Stränge des Schmelzklebstoffes aus den Beispielen 3 bis 5 wurden mittels einer beheizbaren Druckluftpistole mit einem Düsendurchmesser von 4 mm aus einer Kartusche bei 150°C auf den Randbereich einer Glastafel der Abmessungen 30 cm x 30 cm x 4 mm aufgetragen, eine zweite Glastafel gleicher Abmessungen bündig darübergerlegt und auf einen Scheibenzwischenraum von 2 mm verpreßt. Unmittelbar danach wurde durch eine frei gelassene Einfüllöffnung in der Randabdichtung über einen Füllschlauch ein Gießharz auf Acrylatbasis (Naftolan[®] UV 22 von der Firma Chemetall) eingefüllt und die Öffnung mit einem Schmelzklebstoff verschlossen. Die gefüllten Scheiben wurden unter UV-Bestrahlung (Röhrentyp: Philips TL 36 W/08) innerhalb von 15 Minuten ausgehärtet.

Beispiel 7: Auslaufzeiten von nichtausgehärtetem Gießharz in Glastafelverbunden, die den erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff enthalten

Um den Vorteil der höheren Auslaufsicherheit, die beim Einsatz des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes gegenüber bisher verwendeten Randabdichtungen erreicht wird, zu demonstrieren, wurden an senkrecht stehenden Glastafelverbunden mit jeweils unterschiedlichen Randabdichtungen die Auslaufzeiten eines nichtausgehärteten Gießharzes bestimmt. Die Auslaufzeit ist die Zeit, in der die Randabdichtung durch das Gießharz unterwandert wird und

das Gießharz anfängt, auszulaufen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel A: Verwendung einer Butylschnur als Randabdichtung

Eine handelsübliche Butylschnur mit Kern, die einen Durchmesser von 3,5 mm hat, (Naftotherm[®] BU-Schnur 4554 von der Firma Chemetall) wurde analog Beispiel 6 auf den Randbereich einer Glastafel aufgebracht, eine zweite Glastafel bündig darübergerlegt und auf einen Scheibenzwischenraum von 2 mm verpreßt. Unmittelbar danach wurde ein Gießharz auf Acrylatbasis eingefüllt und analog Beispiel 7 die Auslaufzeit des nichtausgehärteten Gießharzes bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel B: Verwendung eines selbstklebenden massiven Klebebandes auf Basis Polyacrylat als Randabdichtung

Ein handelsübliches selbstklebendes massives Klebeband auf Basis Polyacrylat (Acrylic foam tape[®] 4918 von der Firma 3M) mit der Dicke 2 mm wurde analog Beispiel 6 auf den Randbereich einer Glastafel aufgebracht, eine zweite Glastafel bündig darübergerlegt und auf das Klebeband aufgepreßt. Unmittelbar danach wurde ein Gießharz auf Acrylatbasis eingefüllt und analog Beispiel 7 die Auslaufzeit des nichtausgehärteten Gießharzes bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

**Vergleichsbeispiel C: Verwendung eines doppelseitig mit
Haftklebstoff beschichteten Schaumbandes auf Basis
Polyacrylat als Randabdichtung**

Ein handelsübliches doppelseitig mit Haftklebstoff beschichtetes Schaumband auf Basis Polyacrylat (Acrylic foam tape[®] 4912 von der Firma 3M) mit der Dicke 2 mm wurde analog Beispiel 6 auf den Randbereich einer Glastafel aufgebracht, eine zweite Glastafel bündig darübergerlegt und auf das Klebeband aufgepreßt. Unmittelbar danach wurde ein Gießharz auf Acrylatbasis eingefüllt und analog Beispiel 7 die Auslaufzeit des nichtausgehärteten Gießharzes bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: (Auslaufzeiten von Glastafelverbunden mit unterschiedlichen Randabdichtungen nach Befüllung mit Gießharz auf Basis Acrylat und Nichtaushärtung des Gießharzes)

Randabdichtung nach	Auslaufzeit / min
Beispiel 3	50
Beispiel 4	> 60
Beispiel 5	> 60
Vergleichsbeispiel A	1 – 2
Vergleichsbeispiel B	7 – 10
Vergleichsbeispiel C	15 – 20

Man erkennt, daß die Auslaufzeiten der Vergleichsbeispiele A bis C deutlich unter den Auslaufzeiten der Beispiele 3 bis 5 liegen. Dies zeigt, daß bei mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff gefertigten Scheibenverbunden eine höhere Fertigungssicherheit erreicht wird, da eine Unterwanderung

der Randabdichtung durch das Gießharz und dadurch auftretende Leckagen nicht zu befürchten sind.

Patentansprüche

1. Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff aus Homo- oder Copolymeren von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen der Polymeren besteht.
2. Schmelzklebstoff zur Randabdichtung von mittels Gießharztechnik hergestelltem Verbundglas, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen der Polymeren und weitere Inhaltsstoffe nach folgender Zusammensetzung enthält (Angaben in Gewichtsprozent):

Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen der Polymeren	30 - 100 %
thermoplastische Polymere,	0 - 50 %
natürliche und synthetische Kautschuke,	0 - 50 %
klebrigmachende Zusätze,	0 - 30 %
Weichmacher,	0 - 50 %
Haftvermittler,	0 - 5 %
Stabilisatoren,	0 - 5 %
verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe	0 - 50 %.
3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen der Polymeren und weitere Inhaltsstoffe nach folgender bevorzugter Zusammensetzung enthält (Angaben in Gewichtsprozent):

Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten oder Mischungen der Polymeren	50 - 100 %
thermoplastische Polymere,	0 - 30 %
natürliche und synthetische Kautschuke,	0 - 30 %
klebrigmachende Zusätze,	0 - 25 %

Weichmacher,	0 - 30 %
Haftvermittler,	0 - 2 %
Stabilisatoren,	0 - 2 %
verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe	0 - 30 %.

4. Verfahren zur Herstellung des Schmelzklebstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhaltsstoffe mit einem Knetter oder einem Einschnecken- oder einem Doppelschneckenextruder, einem Planetendissolver, einem Flügelrührer mit Dissolverscheibe oder einem Turbolenzmischer gemischt werden und die Mischtemperatur im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 180°C, liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhaltsstoffe unter Vakuum oder unter Schutzgas gemischt werden.
6. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von Verbundglas für Sicherheits-, Schallschutz- und Brandschutzzwecke, zur Herstellung von Photovoltaikmodulen sowie zur Herstellung von Verbundglas mit im Zwischenraum eingegossenen Gegenständen.
7. Verwendung nach Anspruch 6, bei der der Auftrag des Schmelzklebstoffes auf den Randbereich einer Glastafel, dann das deckungsgleiche Auflegen einer zweiten Glastafel, dann das Verpressen des Glastafelverbundes auf die vorgegebene Dicke, dann die Füllung des Scheibenzwischenraumes mit einem Gießharz, dann der Verschluß der Einfüllöffnung erfolgt, und schließlich die Aushärtung des Gießharzes erfolgen kann.

8. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Verschlussmaterial für eine Gießharzeinfüllöffnung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/03457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C39/20 C03B18/12 B32B17/10 C09J133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C03B B32B C09J A55X

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 443 318 A (HOECHST AG) 28 August 1991 (1991-08-28) page 4, line 21 - line 26 , sentence 30 - sentence 35 ---	1,4,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 248426 A (SEKISUI FINECHEM CO LTD), 27 September 1996 (1996-09-27) abstract ---	1,6
X	DE 15 69 908 A (BASF AG) 14 August 1969 (1969-08-14) example 6 ---	1
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03457

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 58 665 A (DALIBOR H; GUTTE R; STENZEL G) 9 June 1971 (1971-06-09) page 7, line 8 - line 38; claim 1	1-3
X	page 7, line 6 ---	6
X	DE 23 31 414 A (GEN ELECTRIC) 17 January 1974 (1974-01-17) example 4 ---	1-3, 6
X	DE 25 37 045 A (KORES HOLDING ZUG AG) 24 February 1977 (1977-02-24) claims -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0443318 A	28-08-1991	DE 4001431 A AU 637864 B AU 6947391 A CA 2034271 A JP 7053829 A US 5120789 A US 5160764 A	25-07-1991 10-06-1993 25-07-1991 20-07-1991 28-02-1995 09-06-1992 03-11-1992
JP 08248426 A	27-09-1996	NONE	
DE 1569908 A	14-08-1969	BE 694421 A FR 1521480 A GB 1171393 A NL 6702823 A	22-08-1967 04-09-1968 19-11-1969 24-08-1967
DE 2058665 A	09-06-1971	CH 558420 B AT 303931 B BE 759938 A CA 923032 A CH 1822769 A CH 520190 B CH 544802 B DE 2065586 A DK 133435 B ES 386232 A FR 2073753 A GB 1325025 A JP 48016336 B NL 7017734 A SE 376927 B US 3726739 A	31-01-1975 15-11-1972 17-05-1971 20-03-1975 30-08-1974 15-03-1972 15-01-1974 06-06-1974 17-05-1976 16-03-1973 01-10-1971 01-08-1973 21-05-1973 10-06-1971 16-06-1975 10-04-1973
DE 2331414 A	17-01-1974	JP 49052206 A	21-05-1974
DE 2537045 A	24-02-1977	AT 337860 B AT 620775 A FR 2346424 A	25-07-1977 15-11-1976 28-10-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B29C39/20 C03B18/12 B32B17/10 C09J133/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C C03B B32B C09J A55X

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 443 318 A (HOECHST AG) 28. August 1991 (1991-08-28) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 26 , Satz 30 - Satz 35 ---	1,4,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 248426 A (SEKISUI FINECHEM CO LTD), 27. September 1996 (1996-09-27) Zusammenfassung ---	1,6
X	DE 15 69 908 A (BASF AG) 14. August 1969 (1969-08-14) Beispiel 6 ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"-Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 58 665 A (DALIBOR H;GUTTE R; STENZEL G) 9. Juni 1971 (1971-06-09) Seite 7, Zeile 8 - Zeile 38; Anspruch 1	1-3
X	Seite 7, Zeile 6 ---	6
X	DE 23 31 414 A (GEN ELECTRIC) 17. Januar 1974 (1974-01-17) Beispiel 4 ---	1-3,6
X	DE 25 37 045 A (KORES HOLDING ZUG AG) 24. Februar 1977 (1977-02-24) Ansprüche -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0443318 A	28-08-1991	DE 4001431 A	25-07-1991
		AU 637864 B	10-06-1993
		AU 6947391 A	25-07-1991
		CA 2034271 A	20-07-1991
		JP 7053829 A	28-02-1995
		US 5120789 A	09-06-1992
		US 5160764 A	03-11-1992
JP 08248426 A	27-09-1996	KEINE	
DE 1569908 A	14-08-1969	BE 694421 A	22-08-1967
		FR 1521480 A	04-09-1968
		GB 1171393 A	19-11-1969
		NL 6702823 A	24-08-1967
DE 2058665 A	09-06-1971	CH 558420 B	31-01-1975
		AT 303931 B	15-11-1972
		BE 759938 A	17-05-1971
		CA 923032 A	20-03-1975
		CH 1822769 A	30-08-1974
		CH 520190 B	15-03-1972
		CH 544802 B	15-01-1974
		DE 2065586 A	06-06-1974
		DK 133435 B	17-05-1976
		ES 386232 A	16-03-1973
		FR 2073753 A	01-10-1971
		GB 1325025 A	01-08-1973
		JP 48016336 B	21-05-1973
		NL 7017734 A	10-06-1971
		SE 376927 B	16-06-1975
		US 3726739 A	10-04-1973
DE 2331414 A	17-01-1974	JP 49052206 A	21-05-1974
DE 2537045 A	24-02-1977	AT 337860 B	25-07-1977
		AT 620775 A	15-11-1976
		FR 2346424 A	28-10-1977